

ТЕХНОЛОГІЇ ОРГАНІЧНИХ І НЕОРГАНІЧНИХ
РЕЧОВИН ТА ЕКОЛОГІЯ

УДК 547.497.6:547.584

СИНТЕЗ НОВОГО ПОДАНДА, 1,8-БИС(9'-КАРБАЗОЛИЛ)-3,6-
ДИОКСАОКТАНА

С.В. КРАВЧЕНКО*

Днепропетровский государственный аграрно-экономический университет, Днепропетровск, УКРАИНА
* email: svtailor@ukr.net

АНОТАЦІЯ Запропоновано метод синтезу нового подандного каталізатора міжфазного переносу, що містить дві карбазолільні групи та є стійким до дії лугів – 1,8-Біс(9'-карбазоліл)-3,6-діоксаоктану. Поданд амінного типу був синтезований взаємодією 1,8-дибром-3,6-діоксаоктану з калієвою сіллю карбазолу. Доочищення продукту від залишків карбазолу відбувається при перекристалізації із бензену. Структура 1,8-біс(9'-карбазоліл)-3,6-діоксаоктану підтверджена за допомогою даних ЯМР ^1H , ^{13}C – спектрів, а також мас-спектрів.

Ключові слова: поданди, каталізатори фазового переносу, 1,8-біс(9'-карбазоліл)-3,6-діоксаоктан, карбазол, синтез.

АННОТАЦИЯ Предложен метод синтеза нового подандного катализатора фазового переноса, содержащего две карбазолильные группы, стойкий к действию щелочей – 1,8-бис(9'-карбазолил)-3,6-диоксаоктана. Поданд аминного типа синтезирован взаимодействием 1,8-дибром-3,6-диоксаоктана с калиевой солью карбазола. Доочистка продукта от следов карбазола происходит при перекристаллизации из бензола. Структура 1,8-бис(9'-карбазолил)-3,6-диоксаоктана доказана с помощью данных ЯМР ^1H , ^{13}C -спектров, а также масс-спектров.

Ключевые слова: поданды, катализаторы фазового переноса, 1,8-бис(9'-карбазолил)-3,6-диоксаоктан, карбазол, синтез.

THE SYNTHESIS OF NEW PODAND, 1,8-BIS(9'-CARBAZOLYL)-3,6-
DIOXAOSTANE

S. KRAVCHENKO*

Dnipropetrovsk State Agrarian-economic University, Dnipropetrovsk, UKRAINE

ABSTRAKT The main kind of phase transfer catalysts are crown-esters, cryptands, quaternary ammonia salts and podands. The podand kind of phase transfer catalysts is the most efficient for the organic chemistry technologies. The aim of this investigation is the syntheses of new podand which consists of two carbazole moiety and triethyleneglycol chain. The synthesis of 1,8-bis(9'-carbazolyl)-3,6-dioxaoctane has been proposed. This containing two carbazolyl moiety podand is stable in the alkali media. The reaction of the synthesis is carried out in the 1,4-dioxane solution. Carbazole reacts with excess of potassium hydroxide in the boiling solvent in the presence of tetrabutyl ammonia bromide. Then the hot solution of potassium salt of carbazole is filtered off. Then the reaction of potassium salt of carbazole with 1,8-dibromo-3,6-dioxaoctane is carried out in 1,4-dioxane solution. After that the reaction mixture is cooled. The obtaining potassium bromide is filtered off. The 1,4-dioxane reaction solution is evaporated at reduced pressure. The residue is washed by water and then it is dried at reduced pressure. Then the residue is extracted by boiling tetrachlorocarbon. The extract is evaporated at reduced pressure yielding the technical product. The crude product yield is 77 %. The solid residue was crystallized from benzene or ethanol yielding the pure product. The additional quantity of the product is obtained by the column chromatography of the filtrate residue. The overall yield of pure 1,8-bis(9'-carbazolyl)-3,6-dioxaoctane is 54 %. The melting point of 1,8-bis(9'-carbazolyl)-3,6-dioxaoctane is 128 – 129 °C. The product structure has been confirmed by data of NMR ^1H spectra, NMR ^{13}C spectra and mass-spectra.

Keywords: podands, phase transfer catalysts, 1,8-bis(9'-carbazolyl)-3,6-dioxaoctane, carbazole, synthesis.

Введение

Данная статья является продолжением исследований, посвященных синтезу

перспективной разновидности катализаторов межфазного переноса – подандов аминного типа на основе триэтиленгликольной матрицы.

© С. В. КРАВЧЕНКО, 2015

Таким соединением является 1,8-бис(9'-карбазолил)-3,6-диоксаоктан.

Данная статья посвящена исследованию возможности синтеза 1,8-бис(9'-карбазолил)-3,6-диоксаоктана **1** из доступных реактивов: карбазола и 1,8-дибром-3,6-диоксаоктана.

Цель работы

Целью данного исследования является создание удобного способа синтеза нового подандного катализатора фазового переноса, содержащего две карбазолильные группы и стойкого к действию щелочей – 1,8-бис(9'-карбазолил)-3,6-диоксаоктана **1**. Подобно бромидам 1,8-бис(триалкиламмоний)-3,6-диоксаоктанов [1], данное соединение также может оказаться ингибитором коррозии металлов в водных растворах, а также является потенциальным люминофором.

Изложение основного материала

Основными разновидностями катализаторов межфазного переноса являются четвертичные аммониевые соли, четвертичные фосфониевые соли, другие ониевые соли, а также алифатические полиэфиры, такие как краун-эфиры, криптанды и поданды [2-10]. Наиболее дешевыми в производстве и экономичными являются катализаторы фазового переноса подандного типа. Сравнительно недавно был описан случай применения полиэтиленгликоля ПЭГ-9 в синтезе триалкилортоформиатов [11-12]. Немного ранее были предложены удачные катализаторы фазового переноса смешанного типа, гибриды подандов и четвертичных аммониевых солей – бромиды 1,8-бис(триалкиламмоний)-3,6-диоксаоктанов и родственные соединения [13-16].

Поданды, имеющие на концах олигоксаалкановой цепи третичные аминогруппы, показали себя довольно эффективными катализаторами фазового переноса, например в гетерофазном синтезе триалкилортоформиатов [17-18]. Недавно химиками НТУ ХПИ, Б. В. Успенским и В. В. Штамбургом, был получен потенциальный противораковый препарат, люминофор и поданд нового типа – 1,8-бис(нафталимидоокси)-3,6-диоксаоктан [19]. Однако данное соединение, являясь N-алкоксиимидом, должно подвергаться химическим превращениям в щелочных средах, что должно снижать его эффективность, как

катализатора фазового переноса в синтезе триалкилортоформиатов.

Данная статья посвящена исследованию возможности синтеза 1,8-бис(9'-карбазолил)-3,6-диоксаоктана **1** из таких доступных реактивов, как карбазол и 1,8-дибром-3,6-диоксаоктан.

Обсуждение результатов

Нами найдено, что при взаимодействии карбазола с избытком гидроксида калия в среде кипящего диоксана образуется калиевая соль карбазола, растворимая в кипящем диоксане. Применение избытка КОН способствует ее образованию путем связывания образующейся воды в виде гидратной. 1,8-Дибром-3,6-диоксаоктан активно реагирует с калиевой солью карбазола в тех же условиях и, после двукратной обработки ею, образует 1,8-бис(9'-карбазолил)-3,6-диоксаоктан **1** с выходом 76,9% (рис. 1).

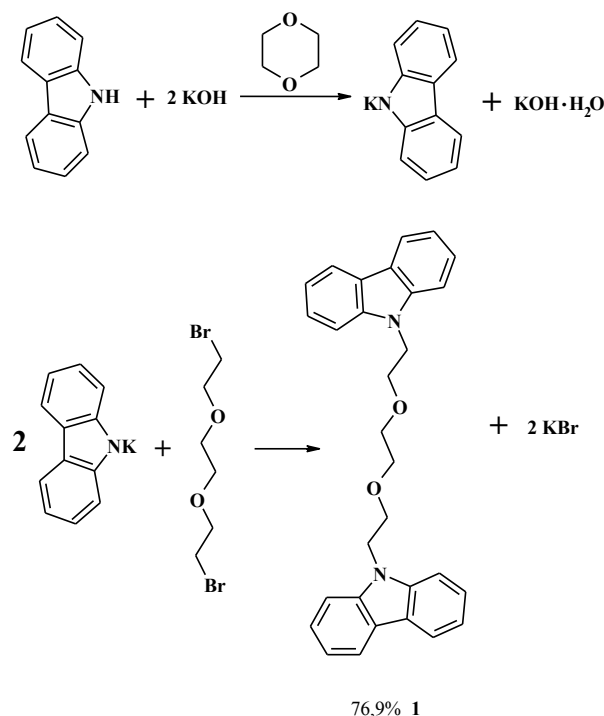


Рис. 1 – Схема синтеза 1,8-бис(9'-карбазолил)-3,6-диоксаоктана **1**

Последующая доочистка продукта от следов карбазола происходит при перекристаллизации его из сухого бензола. Возможно так же использование этанола для этой цели.

Строение соединения **1** подтверждается данными спектров ЯМР ^1H и ^{13}C , а так же масс-спектром. В спектре ЯМР ^1H присутствуют

сигналы протонов групп $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ и $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ в виде синглета и двух триплетов в области 3,267 - 4,349 м.д.

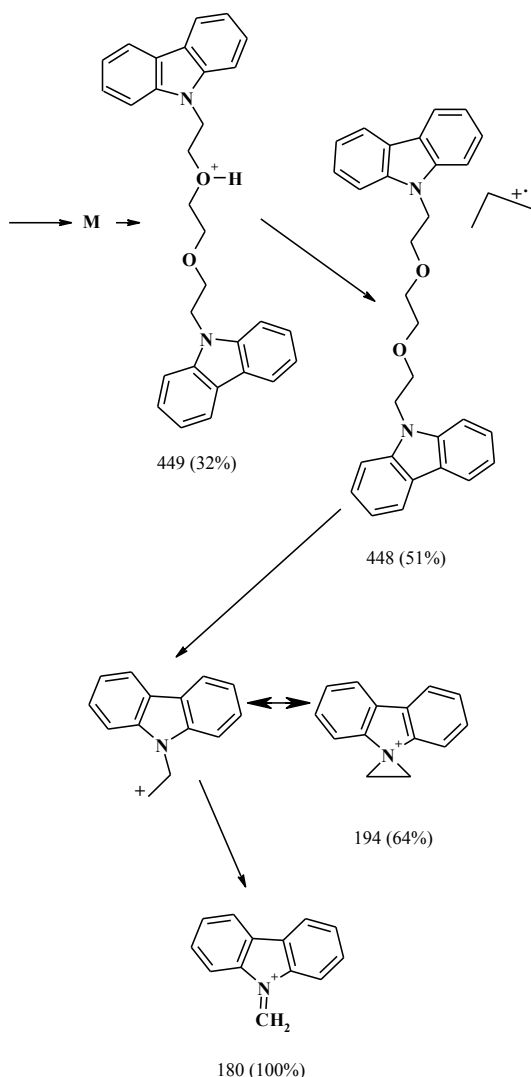


Рис. 2 – Схема масс-спектрометрической фрагментации 1,8-бис(9'-карбазолил)-3,6-диоксаоктана **1**

Для гетероароматических протонов карбазолильных групп наблюдаются сигналы в виде двух триплетов и двух дублетов в области 7,176 - 8,126 м.д.

Спектр ЯМР ^{13}C , записанный в АРТ-режиме, полностью соответствует предполагаемой структуре. В области вторичных и четвертичных углеродных атомов наблюдаются сигналы NCH_2 -группы и двух OCH_2 -групп (42,41, 68,57 и 69,79 м.д.), а также двух четвертичных углеродов карбазолильных групп (121,90 и 140,05 м.д.). В области вторичных углеродных атомов наблюдаются четыре сигнала гетероароматических

карбазолильных атомов углерода (109,19, 118,41, 119,73 и 125,20 м.д.)

В масс-спектре, записанном в FAB-режиме (рис. 2), наблюдаются пики ионов $[\text{M}+\text{H}]^+$ (m/z 449) и M^+ (m/z 448). Далее происходит образование N-этиленкарбазолильного (m/z 194) и N-метилкарбазолильного (m/z 180) ионов.

Экспериментальная часть. Спектр ЯМР ^1H регистрировали на спектрометре VARIAN VXR-300 (300 МГц, Me_4Si в качестве внутреннего стандарта; приведены значения δ , м.д., КССВ (J), Гц.). Спектр ЯМР ^{13}C регистрировали на спектрометре VARIAN VXR-300 (75 МГц, Me_4Si в качестве внутреннего стандарта, АРТ-режим). Масс-спектр регистрировали на масс-спектрометре VG 770-70EQ в FAB режиме. 1,4-Диоксан сушили кипячением и перегонкой над KOH. Бензол сушили кипячением и перегонкой над Na.

1,8-Бис(9'-карбазолил)-3,6-диоксаоктан.

Раствор 3,344 г (20,00 ммоль) карбазола, 1,30 г (4,04 ммоль) тетрабутиламмонийбромида в 60 мл 1,4-диоксана и 4,50 г (80,36 ммоль) KOH кипятили при интенсивном перемешивании в течение 1 ч, затем отфильтровали горячим, осадок промыли 20 мл кипящего диоксана. К объединенному диоксановому фильтрату добавили раствор 2,760 г (10 ммоль) 1,8-дибром-3,6-диоксаоктана в 10 мл диоксана, реакционную смесь кипятили при перемешивании в течение 10 ч, затем охладили и отфильтровали осадок KBr, из фильтрата в вакууме (50 мм рт.ст.) отогнали 39 мл диоксана.

Раствор 3,344 г (20,00 ммоль) карбазола, 1,30 г (4,04 ммоль) тетрабутиламмонийбромида в 45 мл 1,4-диоксана и 1,20 г (21,43 ммоль) KOH кипятили при интенсивном перемешивании в течение 1 ч, затем добавили полученный реакционный раствор и кипятили при интенсивном перемешивании в течение 5 ч. Охладили реакционную смесь, отфильтровали выпавший осадок KBr, промыли его 20 мл диоксана. Из объединенного фильтрата отогнали 50 мл диоксана. Остаток упарили насухо при 60 °C и 13 мм. рт. ст., промыли 3 порциями воды по 15 мл, сушили в вакууме (2 мм рт. ст.). Остаток экстрагировали с фильтрованием 50 мл кип. CCl_4 , фильтрат упаривали в вакууме (20 мм рт. ст.). Получено 3,450 г (76,9%) технического 1,8-бис(9'-карбазолил)-3,6-диоксаоктана **1**, бесцветные кристаллы, т.пл. 120 – 121 °C. После

перекристалізації из киплящего бензола получено 1,779 г (39,7 %) чистого 1,8-бис(9'-карбазолил)-3,6-диоксаоктана **1**, бесцветные кристаллы, т.пл. 128 – 129 °С. Очистка кубов перекристалізації колоночною хроматографією (Al₂O₃, элюент – бензол) позволил получить дополнительно 0,644 г (14,3 %) 1,8-бис(9'-карбазолил)-3,6-диоксаоктана **1**, бесцветные кристаллы, бесцветные кристаллы, т.пл. 127 – 128 °С.

Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, (CD₃)₂SO, σ, м.д.): 3,267 с, (4H, OCH₂CH₂O), 3,569 т (4H, N_{Het}CH₂CH₂O, ³J = 5,1 Гц), 4,349 т (4H, N_{Ar}CH₂CH₂O, ³J = 5,1 Гц), 7,176 т (4H, C_{Het}(3,3',6,6')H, ³J = 7,35 Гц), 7,388 т (4H, C_{Het}(2,2',7,7')H, ³J = 7,65 Гц), 7,481 д (4H, C_{Het}(1,1',8,8')H, ³J = 8,40 Гц), 8,126 д (4H, C_{Het}(4,4',5,5')H, ³J = 8,40 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (75 МГц, CDCl₃, АРТ-режим, м.д.): а) C_{втор.}, C_{четв.}: 42,409 (NCH₂), 68,572 (N_{Het}CH₂CH₂O), 69,788 (OCH₂CH₂O), 121,900 C_{Het}(4a,4a',5a,5a'), 140,054 C_{Het}(1a,1a',8a,8a'); б) C_{перв.}: 109,190 C_{Het}(2,2',7,7'), 118,407 C_{Het}(2,2',7,7'), 119,725 C_{Het}(4,4',5,5'), 125,195 C_{Het}(1,1',8,8'). Масс-спектр (FAB) m/z (I_{отн.}(%)): 449 [M+H]⁺ (32), 448 M⁺(51), 194 (64), 130 (100). Найдено (%): N 6,18. C₃₀H₂₈N₂O₂. Вычислено (%): N 6,25.

Выводы

Предложен удобный способ синтеза 1,8-бис(9'-карбазолил)-3,6-диоксаоктана, перспективного катализатора межфазного переноса подандного типа, потенциального люминофора и ингибитора коррозии.

Список литературы

- 1 Шепеленко, О. С. Поданди як інгібітори корозії у водних розчинах / О. С. Шепеленко, В. Г. Штамбург, В. Б. Дістанов, Б. В. Успенський, В. В. Штамбург, К. А. Будьонна, С. А. Лещенко // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2011. – № 4. – С. 289-292.
- 2 Демлов, Э. Межфазный катализ / Э. Демлов, З. Демлов, Ред. Л. А. Яновская // Москва, «Мир», 1987. – 485 с.
- 3 Дзиомко, В. М. Макрогетероциклические лиганды. / В. М. Дзиомко // *Журнал Всесоюзного Химического общества имени Д.И. Менделеева*. – 1985. – №5. – С.482 – 487.
- 4 Маркович, И. С. Раскрытоцепные аналоги краун-эфиров и родственных макрогетероциклических соединений. / И. С. Маркович, В. М. Дзиомко // *Журнал Всесоюзного Химического общества имени Д.И. Менделеева*. – 1985. – №5. – С.562 – 570.

- 5 Pedersen, C. I. Cyclic polyethers and their complexes with metal salts / C. I. Pedersen // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1967. – 89, № 10. – P. 2495 – 2496.
- 6 Hiraoka, M. Crown Compounds, their characteristics and applications / M. Hiraoka // – Tokyo ets. : Kodansha: Elsevier, 1982. – 275 p.
- 7 Lehn, J. M. Design of organic complexing agents. Strategies toward properties / J. M. Lehn // *Structure and Bonding*. – 1973, 16. – P. 2 – 69.
- 8 Dietrich B., Hosseini M. W., Lehn J. M. Anion receptor molecules. Synthesis and anion binding properties of polyammonium macrocycles / B. Dietrich, M. W. Hosseini, J. M. Lehn // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1981. – 103, № 5. – P. 1282 – 1285.
- 9 Richman J. E., Atkins T. J. Nitrogen analogs of crown ethers / R. J. Eichman, T. J. Atkins // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1974. – 96, № 7. – P. 2268 – 2270.
- 10 Bousher B. R., Rest A. J. Use of alkali- and alkali-earth-metal ions in the template synthesis of 12-crown-4, 15-crown-5 and 18-crown-6 / B. R. Bousher, A. J. Rest // *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* – 1981. – № 5. – P. 1157 – 1161.
- 11 Штамбург, В. В. Гетерофазный синтез триалкилортоформиатов в присутствии полиэтиленгликоля-9 / В. В. Штамбург // *Вісник Національного Технічного Університету «ХПІ»* – 2013 – №11 – с. 132 – 136.
- 12 Штамбург, В. В. Применение полиэтиленгликоля-9 в качестве катализатора фазового переноса в синтезе триалкилортоформиатов / В. В. Штамбург, Н. Г. Бережная // *XV Конференция молодых ученых и студентов-химиков южного региона Украины с международным участием*. Одесса, 17-19 апреля 2013. Тезисы докладов, С. 30.
- 13 Притыкин, Л. М. Получение триалкилортоформиатов из хлороформа и спиртов в условиях межфазного катализа. / Л. М. Притыкин, В. Г. Штамбург, А. А. Дмитренко, В. М. Гринев, О. Л. Скобелев // *Доповіди НАН України*. – 1995. – № 7. – С. 114 – 117.
- 14 Alvarez-Bailla, J. 1,5-Bis(N-benzyl-N,N-diethylammonium)diethylether dichloride (BBDE Cl). A novel bis-ammonium salt as phase transfer catalyst. / J. Alvarez-Bailla, J. J. Vaquero, J. L. G. Navio, J. F. Cabello, C. Sankes, M. Fau de Casa-Juane, F. Dorrego, L. Santos // *Tetrahedron*. – 1990. – V. 46, N 3. – P. 967 – 978.
- 15 Штамбург, В. В. Синтез дибромидов 1,8-бис(триалкиламмоний)-3,6-триоксаоктанов и родственных соединений. / В. В. Штамбург, С. А. Паненко, А. В. Мазепа, А. Е. Шишко, В. Б. Дістанов, В. Г. Штамбург // *Вісник Національного Технічного Університету «ХПІ»*. – 2012. - № 18. – С. 88 – 90.
- 16 Штамбург, В. В. Новый катализатор межфазного переноса для синтеза триалкилортоформиатов. / В. В. Штамбург, В. Г. Штамбург, А. Е. Шишко // *Вісник*

Національного Технічного Університету «ХПІ». – 2012. – № 33. – С. 146 – 148.

- 17 **Штамбург, В. Г.** Синтез и использование α,ω -бис(N,N-диалкиламино)олигооксаалканов и их аналогов как катализаторов фазового переноса для получения триалкилортоформатов в гетерогенных системах. / **В. Г. Штамбург, О. Л. Скобелев, В. М. Гринев, А. А. Дмитренко, А. П. Плешкова, Л. М. Притыкин** // *Журнал органической химии* – 1995. – N. 1, № 3. – С. 660 – 664.
- 18 **Штамбург, В. Г.** Синтез триалкилортоформатов в гетерофазных системах. / **В. Г. Штамбург, В. В. Штамбург, В. В. Воскобойников, О. Л. Скобелев, Е. А. Клоц** // *Вопросы химии и химической технологии* – 2013. – № 6. – С. 21 – 27.
- 19 **Штамбург, В. В.** Синтез 1,8-бис(нафталимидоокси)-3,6-диоксаоктана. / **В. В. Штамбург, А. А. Анищенко, А. В. Мазепа** // *Вісник Національного Технічного Університету «ХПІ»*. – 2011. – № 34. – С. 29 – 31.

References

- 1 **Shepelenko, O. S., Shtamburg, V. G., Distanov, V. B., Uspensky, B. V., Shtamburg, V. V., Budenna, K. A., Leshchenko, S. A.** Podands as inhibitors of corrosion in water solutions *Voprosy Khimii and Khimicheskoy Tekhnologii*, 2011, **4**, 289–292.
- 2 **Demlov, E., Demlov, Z., redaction Yanovskaya, L. A.** Inter phases catalyses Moscow: «Mir», 1987, 485 pages.
- 3 **Dziomko, B. M.** Macro heterocyclic ligands. *Journal Vsesouznoso Khimicheskogo Obschestva im. D.I. Mendeleeva*. 1985, **5**, 482 – 487.
- 4 **Markovich, I. C., Dziomko V. M.** Open-chain analogues of crown-esters and related macro heterocyclic compounds. *Journal Vsesouznoso Khimicheskogo Obschestva im. D.I. Mendeleeva*, 1985, **5**, 562 – 570.
- 5 **Pedersen, C. I.** Cyclic polyethers and their complexes with metal salts. *Amer. Chem. Soc.* – 1967. – 89, **10**, 2495 – 2496.
- 6 **Hiraoka, M.** Crown Compounds, their characteristics and applications. Tokyo etc.: Kodansha: Elsevier, 19892. – 275 p.
- 7 **Lehn, J. M.** Design of organic complexing agents. Strategies toward properties. Structure and Bonding. – 1973, **16**, 2 – 69.
- 8 **Dietrich, B., Hosseini, M. W., Lehn, J. M.** Anion receptor molecules. Synthesis and anion binding properties of polyammonium macrocycles. *J. Amer. Soc.*, 1981, 103, **5**, 1282 – 1285.
- 9 **Richman, J. E., Atkins, T. J.** Nitrogen analogs of crown ethers. *J. Amer. Soc.*, 1974, 96, **7**, 2268 – 2270.
- 10 **Bousher, B. R., Rest, A. J.** Use of alkali- and alkali-earth-metal ions in the template synthesis of 12-

crown-4, 15-crown-5 and 18-crown-6. *J. Chem. Soc. Dalton. Trans*, 1981, **5**, 1157 – 1161.

- 11 **Shtamburg, V. V.** Interfaze synthesis of tryalkylorтоformates in the presence of polyethyleneglycole-9. *Visntnyk of National Technical University. «Kharkiv Polytechnical Institute»*, 2013, **11**, 132 – 136.
- 12 **Shtamburg, V. V., Berezhnaya, N. G.** *Using of polyethyleneglycole-9 as a phase transfer catalyst in the synthesis of tryalkylorтоformates*. XV Conference of young scientists and chemistry-students of South Region of Ukraine with the international presence. Odessa 17-19 of April 2013. Abstracts, 30.
- 13 **Pritykin, L. M., Shtamburg, V. G., Dmitrenko, A. A., Grinev, V. M., Skobelev, O. L.** The preparing of trialkylorтоformates from chloroform and alcohols at the conditions of phase transfer catalyses. *Docl. National Scientific Academy of Ukraine*, 1995, **7**, 114 – 117.
- 14 **Alvarez-Bailla, J., Vaquero, J. J., Navio, J. L. G., Cabello, J. F., Sankes, C., Fau de Casa-Juane, M., Dorrego, F., Santos, L.** 1,5-Bis(N-benzyl-N,N-diethylammonium)-diethylether dichloride (BBDECL). A novel bis-ammonium salt as phase transfer catalyst. *Tetrahedron*, 1990. V. 46, **3**, 967 – 978.
- 15 **Shtamburg, V. V., Panenko, S. A., Mazepa, A. V., Shishko, A. E., Distanov, V. B., Shtamburg, V. G.** The synthesis of 1,8-bis(trialkylamoni)-3,6-dioxaoctanes dibromides and related compounds. *Visntnyk of National Technical University. «Kharkiv Polytechnical Institute»*, 2012, **18**, 88 – 90.
- 16 **Shtamburg, V. V., Shtamburg, V. G., Shishko, A. E.** The new catalyst of phase transfer for the trialkyl orthoformate synthesis. *Visntnyk of National Technical University. «Kharkiv Polytechnical Institute»*, 2012, **33**, 146 – 148.
- 17 **Shtamburg, V. G., Skobelev, O. L., Grinev, V. M., Dmitrenko, A. A., Pleshkova, A. P., Pritykin, L. M.** The synthesis and application of α,ω -bis(N,N-dialkylamino)oligooxaalkanes and their analoges as phase transfer catalysts for the preparing of trialkyl orthoformates in hetero phase systems. *Journal Organicheskoy Khimii.*, 1995. N. 1, **3**, 660 – 664.
- 18 **Shtamburg, V. G., Shtamburg, V. V., Voskoboynikov, V. V., Skobelev, O. L., Klots, E. A.** The synthesis of trialkyl orthoformates in the hetero phase systems. *Voprosy khimii i khimicheskoy tehnologii*, 2013, **6**, 21 – 27.
- 19 **Shtamburg, V. V., Uspensky, B. V., Shtamburg, V. G., Anishchenko, A. A., Mazepa, A. V.** The synthesis of 1,8-bis(naphtalimidooxy)-3,6-dioxaoctane. *Visntnyk of National Technical University. «Kharkiv Polytechnical Institute»*, 2011, **34**, 29 – 31.

Надійшло (received) 17.02.2014